

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151510

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C01G 23/07

(21)Application number : 11-329532

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : KAGOHASHI WATARU
KONO MICHIHARU
FUJII TAKASHI

(54) METHOD OF PRODUCING TITANIUM OXIDE FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method of a spherical high purity titanium oxide fine particle having excellent dispersibility and usable generally for an electronic material, an ultraviolet shielding material or a photocatalyst.

SOLUTION: The manufacturing method of the titanium oxide fine particle is performed by reacting with each other in the ratio of titanium tetrachloride gas of 11, oxygen of 1-301 and hydrogen of 0.1-101 on the assumption of being in the normal state in the vapor phase reaction of titanium tetrachloride and controlling to be ≤ 20 vol.% in the concentration of titanium tetrachloride gas in a reaction part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-151510

(P2001-151510A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.

C 0 1 G 23/07

識別記号

F I

C 0 1 G 23/07

テマコード(参考)

4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-329532

(22) 出願日

平成11年11月19日(1999.11.19)

(71) 出願人 390007227

東邦チタニウム株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号

(72) 発明者 竜橋 亘

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦

チタニウム株式会社内

(72) 発明者 河野 通晴

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦

チタニウム株式会社内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた分散性を有し、電子材料、紫外線遮蔽材料あるいは光触媒等汎用的に利用しうる球状でかつ高純度の酸化チタン微粒子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る酸化チタン微粒子の製造方法は、四塩化チタンの気相反応において、標準状態であると仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し、酸素1~301及び水素0.1~101の割合で反応させ、且つ、反応部における四塩化チタンガス濃度が20容量%以下である。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化チタンの気相反応において、標準状態であると仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し、酸素1～301及び水素0.1～101の割合で反応させ、且つ、反応部における四塩化チタンガス濃度が20容量%以下であることを特徴とする酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項2】 標準状態であると仮定したとき、前記四塩化チタンガス11が、四塩化チタンガス11と不活性ガス0.1～101とからなる希釈化四塩化チタンガスであることを特徴とする請求項1記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項3】 標準状態であると仮定したとき、前記酸素11が、酸素11に対し不活性ガスを0.1～101含む希釈化酸素であることを特徴とする請求項1又は2記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項4】 生成した酸化チタン微粒子に空気又は不活性ガスからなる冷却ガスを接触させ冷却することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項5】 前記冷却ガスの接触量が、標準状態であると仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し11以上であることを特徴とする請求項4に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた分散性を有し、電子材料、紫外線遮蔽材料あるいは光触媒等汎用的に利用しうる球状かつ高純度の酸化チタン微粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン微粒子は、白色顔料として古くから利用されており、近年はコンデンサ、サーミスタの構成材料またチタン酸バリウムの原料等電子材料に用いられる焼結材料に広く利用されている。また、酸化チタンは可視光付近の波長領域において大きな屈折率を示すため、可視光領域では殆ど光吸収は起こらない。このことから、最近化粧料、医薬あるいは塗料等の紫外線遮蔽が要求されるような材料にも広く使用されている。さらに、酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって酸化チタンが励起されて、伝導帯に電子また価電帯に正孔が生じるが、この電子による還元力また正孔による酸化力を利用した光触媒反応の用途開発が盛んに行われている。この酸化チタン光触媒の用途は非常に多岐に渡っており、水の分解による水素の発生、排ガス処理、空気清浄、防臭、殺菌、抗菌、水処理、照明機器等の汚れ防止等、数多くの用途開発が行われている。

【0003】このように酸化チタンの用途は多岐に渡るが、顔料、塗料あるいは焼結材料などに酸化チタン微粒

子を利用する場合、水あるいは有機溶剤等に懸濁し分散させて使用する場合が多く、その場合酸化チタン微粒子の溶媒への分散性が問題となる。

【0004】特に電子材料用酸化チタンにおいて、例えば誘電体物質であるチタン酸バリウムは、酸化チタンと炭酸バリウム等のバリウム化合物を原料として調製されるが、この際、酸化チタンは溶媒中に懸濁し分散し、バリウム化合物と混合した後、焼結する。調製されるチタン酸バリウムの粒度は、原料である酸化チタンの粒度に主に依存するため、より微粒子のものを調製するためには、より微粒子の原料である酸化チタンを用いなければならず、近年の電子材料の超小型化に対応するため、1μm以下の超微粒子の酸化チタンが要求されている。しかしながら、酸化チタンを微粒化するとともに、溶媒への分散性が悪くなり、溶媒に懸濁した際、微粒子同士の凝集が起こり、上記のようにチタン酸バリウムを調製した際、微粒子の酸化チタンを用いたにも拘らず、逆に粒径が大きくなってしまったり、さらに焼結した際、均一に反応せず、生成物を分子レベルで見たときにチタンとバリウムの分散が不均一であり、結果として電子材料としての特性に悪影響を与えてしまう。

【0005】また、紫外線遮蔽材においては、酸化チタン粒子の凝集により紫外線の遮蔽特性が悪くなるという問題が生じる。

【0006】従来酸化チタンの製法のうち気相酸化法と呼ばれる方法として、四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる方法、あるいは燃焼して水を生成する水素ガス等の可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給し火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する所謂火炎加水分解法などがある。例えば、ルチル化率が高く、一次粒子の粒径が0.1μm以下の酸化チタン微粒子を製造しうる方法として、特開平6-340423号公報には、四塩化チタン、水素及び酸素の混合ガスを気相において燃焼させて四塩化チタンの加水分解により酸化チタンを製造する火炎加水分解方法において、該混合ガス中の四塩化チタン、水素及び酸素を特定のモル比で反応させる方法が開示されている。

【0007】また、特開平8-217654号公報には、チタン化合物を火炎加水分解法において、水素含有ガス中にチタン化合物を、二酸化チタン換算で50～300g/m³供給し、300～1500℃の温度で火炎加水分解した平均粒径0.04～0.15μmの結晶質の紫外線遮蔽化粧料用酸化チタン微粒子が開示されている。

【0008】一方、球状の形状を有する酸化チタンの製法としては、一般的には、例えばチタンテトラアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解する方法、硫酸チタニル水溶液を加水分解させ、得られた含水酸化チタンを焼成する方法などがある。例えば特開平5-163022号公報には、硫酸チタニルを170℃以上の温度下、かつ、該温度の飽和蒸気圧以上の圧力下で加水分解

して含水二酸化チタンを得、次いで、該含水二酸化チタンを400～900℃の温度で焼成し球状アナターズ型二酸化チタンの製造方法が開示されている。さらに、特開平8-333117号公報には、TiO₂に換算して5.0～100 g/lの硫酸チタニルとチタンに対するモル比1.0～3.0の過剰硫酸とを含む硫酸チタニル水溶液に、この水溶液中の全硫酸根に対し等モル以上の尿素を加えて、85℃以上、沸点以下に加熱し、析出したメタチタン酸粒子を回収して650～850℃で焼成することを特徴とする、粒度が均一で比表面積の大きい多孔質球状アナターゼ型酸化チタン粒子の製造方法が開示されている。

【0009】さらに、分散性の問題を解決するために、シリカ、アルミナのような元来分散性の高い疎水性物質を、酸化チタンの粒子表面にコーティングすることが試みられており、例えば特開平5-281726号公報では、アルミニウム塩基性塩水溶液を酸でpHを10.5～12.0に調節し、これに二酸化チタンスラリーを混合し、次いでこれを酸にて中和し二酸化チタン粒子表面に酸化アルミニウム水和物を均一に析出させる方法が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような従来の気相酸化法あるいは火炎加水分解法で得られる酸化チタン粒子の形状は不定形であり、粒子径に対して比表面積が大きいものであった。そのため、チタン酸バリウムのような電子材料を調製するため溶媒に懸濁させた際、分散性が非常に悪く、微粒子の酸化チタンを使用しても、逆に凝集してしまうという問題があった。

【0011】また、球状の形状を有する酸化チタンの製法として、チタンテトラアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解する方法では、原料としてのチタンテトラアルコキシドが四塩化チタンから製造されるもので非常に高価であり、結果として得られる酸化チタンのコストも高くなるという問題があった。硫酸チタニルを加水分解して含水二酸化チタンを得、次いで焼成して酸化チタンを製造する方法は、液相で得られる含水二酸化チタンを分離、乾燥してさらに焼成が必要で工程が非常に煩雑であり、同様にコストアップになる。さらに硫酸チタニルを原料に用いた場合、最終的に得られる酸化チタン粒子中に硫酸根が残留し、焼結材料、紫外線遮蔽材料あるいは光触媒など特に電子材料に使用する場合、その特性に悪影響を及ぼす。

【0012】さらに酸化チタン粒子表面の異物質によるコーティングというような酸化チタン以外の成分を用いるため、酸化チタン本来の特性が変化したり、特に電子材料にはその特性に悪影響を及ぼすということで適用は難しい。

【0013】従って、本発明の目的は、四塩化チタンの気相反応において、特定の条件で反応することにより分

散性の優れた、球状でかつ高純度の酸化チタン微粒子でまた低コストのものを製造する方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者は鋭意検討を行った結果、四塩化チタンの気相反応法という、低コストで酸化チタンの製造が可能な方法について鋭意研究を重ねた結果、球状でかつ高純度の電子材料のような焼結材料、紫外線遮蔽材料あるいは光触媒などに好適な酸化チタン微粒子が製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明は、四塩化チタンの気相反応において、標準状態であると仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し、酸素1～301及び水素0.1～101の割合で反応させ、且つ、反応部における四塩化チタンガス濃度が20容量%以下であることを特徴とする酸化チタン微粒子の製造方法を提供するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明の酸化チタン微粒子の製造方法は、原料として四塩化チタン、酸素及び水素の3成分を接触させ、四塩化チタンを気相において酸化反応させ、酸化チタンを生成させる。これらの原料の他、水蒸気あるいは燃焼して水を生成するプロパン等の可燃性ガスも併用し得る。

【0017】上記各成分を接触し反応させる際、上記各成分の反応部への供給量比は、各供給ガスが標準状態であると仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し、酸素が1～301、好ましくは2～201、特に好ましくは4～101であり、水素が0.1～101、好ましくは0.2～51、特に好ましくは0.3～1.01である。さらに本発明では上記成分以外に必要に応じて水蒸気を供給し酸化チタン微粒子を製造させることも可能であり、その際の水蒸気の供給量比は、標準状態であると仮定したとき、四塩化チタンガス11に対し、0.05～1.01、好ましくは0.1～0.51である。

【0018】上記各原料ガスの供給量は、反応スケールあるいは各ガスを供給するノズル径等により異なるので適宜設定するが、反応部での各ガス、特に四塩化チタンガスの供給速度は乱流域になるように設定することが望ましい。

【0019】本発明は、上記の四塩化チタンガス、水素及び酸素、また必要に応じて水蒸気を反応炉に供給し、気相で接触させ反応させる。その供給方法としては、種々の方法が採用し得るが、具体的には、以下の方法が好ましい；

1) 四塩化チタンガスと水素ガスの混合ガスと、酸素ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給する方法、

10

20

30

40

50

2) 四塩化チタンガス、水素ガス及び酸素ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給する方法、

3) 四塩化チタンガス、酸素ガス及び水素と水蒸気の混合ガス供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給する方法、

4) 四塩化チタンガスと水素ガスの混合ガスと、酸素ガス及び水蒸気の混合ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させ独立に反応炉に供給する方法。

【0020】また、前記四塩化チタンの気相酸化反応において、反応部で生成する酸化チタン微粒子の濃度が高いと、粒子同士の衝突により粒子が成長し凝集してしまい、また形状も不定形となってしまう。従って、反応部で生成する酸化チタン微粒子の反応部の容積に対する濃度はできるだけ低くし、従来の気相反応法における反応条件に比べより稀薄状態で反応することが好ましい。そのために供給する上記の各成分をアルゴンや窒素のごとき不活性ガスで希釈し反応部に供給し反応させる。特に反応部、具体的には四塩化チタンと酸素が反応し酸化チタンが生成する火炎、における四塩化チタンガス濃度や反応部における各成分の分圧は重要であり、これらの成分が稀薄になるように供給する。このときの四塩化チタンガスの濃度は、反応部に供給される全ガス量のうち通常20容量%以下であることが望ましく、特に望ましくは3～16容量%である。また、反応部に供給される全ガス量のうち、酸素は、80容量%以下、好ましくは40～70容量%であり、水素は、20容量%以下、好ましくは3～10容量%である。さらに、これらのガス成分を希釈する窒素ガス等の不活性ガス成分の反応部に供給される全ガス量における濃度(分圧)は、通常0～50容量%、好ましくは10～30容量%である。

【0021】上記各成分のうち特に四塩化チタンガスおよび酸素は窒素等の不活性ガスで希釈し反応部に供給することが望ましく、その希釈率は、四塩化チタンは、標準状態であると仮定したとき四塩化チタンガス11に対し、不活性ガス0.1～101、好ましくは0.3～11である。また酸素の希釈率は、標準状態であると仮定したとき酸素ガス11に対し、不活性ガス0.1～101、好ましくは0.3～11である。

【0022】上記のように、各成分あるいは混合ガスの供給管をそれぞれ独立に設置し、かつ両者を隣接させる手段としては、種々の方法が採用し得るが、その供給管を内管と外管とが同軸的に配された多重管とすることが好ましい。

【0023】この多重管の供給管によって、上記の各成分あるいは混合ガスを供給するが、特に、最も内側の管から四塩化チタンガス、その外側の管から酸素ガスを供給させることにより、反応が均一となり、球状で粒子性状の良好な酸化チタン微粒子が生成される。

【0024】さらに本発明の酸化チタン微粒子の製造方

法において用いられる反応炉としては、各成分の供給管、例えば上述したような多重管が上部に設けられた、縦型反応炉が好ましく用いられる。

【0025】また、反応炉内に供給される各成分あるいは混合ガスは、反応炉内に供給する前に予め余熱し供給することが好ましい。この余熱は後述する反応炉内での反応反応の温度範囲で行うことが望ましい。

【0026】上記のように各成分を反応させ酸化チタン微粒子を生成させるが、反応部において生成した酸化チタン微粒子は、反応温度による粒子同士の凝集を防ぐため、冷却することが望ましい。通常、反応部の後工程に冷却工程を設けることにより、生成酸化チタン微粒子を冷却する。具体的には反応部のあとに冷却ジャケットを具備した冷却部を設ける。また、この冷却部では不十分な場合、空気または窒素等の不活性ガスを冷却ガスとして、反応部(火炎)のあとに挿入し、生成した酸化チタン微粒子を急冷することが望ましい。このとき挿入する空気あるいは窒素等の冷却ガスは、標準状態であると仮定したとき、供給する四塩化チタンガス11に対して、11以上、好ましくは31以上、特に好ましくは51以上である。

【0027】以下本発明の酸化チタン微粒子の具体的な製法プロセスの一例を示す。先ず、液状の四塩化チタンを予め加熱し、気化させ、必要に応じて窒素ガスで希釈し反応炉に導入する。このとき水素ガスを四塩化チタンと予め混合するかあるいは四塩化チタンとは別に水素ガスを同時に反応炉に導入する。四塩化チタンの導入と同時に、酸素ガス及び/又は水蒸気を必要に応じて窒素ガスで希釈して反応炉に導入し、酸化反応を行うが反応温度は通常500～1200℃、好ましくは800～1100℃である。本発明の球状酸化チタン微粒子を得るためにはこのように比較的高温で酸化反応を行うことが望ましい。

【0028】上記の酸化反応により酸化チタン微粒子を生成させ、その後該酸化チタン微粒子を冷却する。通常冷却ジャケットを具備した冷却槽等が用いられ、同時に空気あるいは窒素ガス等の不活性ガスを生成酸化チタン微粒子と接触させ急冷する。

【0029】その後生成した酸化チタン微粒子を捕集し、酸化チタン微粒子中に残留する塩素ガスを、真空加熱、空気あるいは窒素ガス雰囲気中での加熱あるいはスチーム処理等の加熱処理あるいはアルコールとの接触処理により除去し、本発明の球状酸化チタン微粒子を得ることができる。

【0030】以上のようにして得られた酸化チタン微粒子は表面が平滑で略球状であり、SEM写真より測定した平均粒径を D_1 、BET比表面積より求めた平均粒径を D_2 としたときの D_1/D_2 が、通常1.0～1.25、好ましくは1.0～1.23、さらに好ましくは1.0～1.20である。

【0031】上記の式においてBET比表面積より求めた平均粒径 D_1 は、粒子を真球と仮定した場合の平均粒径であり、 D_1/D_2 の値が1に近いほど粒子の形状が真球状であることを表しており、さらに、粒子表面が平滑で、粒子内部の細孔容積が小さいことを意味するものである。従って、本発明の方法で得られた酸化チタン微粒子は、従来の気相法で得られたものよりも球状であり、表面が平滑でさらに細孔容積が小さい。これによって、同じ粒径でも比表面積が小さいので、粒子同士の凝集力が小さく、溶媒に懸濁させた際の分散性に優れている。さらに、細孔容積が小さいため、焼結した際、収縮が小さく焼結特性にすぐれている。

【0032】なお、一般的に、気相法において反応後の酸化チタン粒子表面あるいは粒子内部には、塩素及び塩化水素の塩素分が付着あるいは吸着している。この酸化チタン中の塩素分は、特に電子材料に使用する場合、その特性に悪影響を与えるので、できる限り除去する必要がある、通常酸化チタン微粒子が生成した後、スチーム

$$\text{円形度係数} = 4\pi L_1 / (L_2)^2 \quad (1)$$

(式中、 L_1 は粒子の投影面積、 L_2 は粒子の投影の輪郭長を示す。)

【0034】本発明の方法で得られた球状酸化チタン微粒子の粒径、比表面積などの粒子性状については、 D_1/D_2 及び円形度係数が上記特定範囲内にあればよく、その用途により異なり一概には特定できないが、平均粒径 D_1 は、好ましくは0.01～5 μm 、より好ましくは0.05～2 μm 、さらに好ましくは0.1～1 μm であり、比表面積は、好ましくは0.5～100 m^2/g 、より好ましくは1～50 m^2/g 、さらに好ましくは2～30 m^2/g である。また、結晶型についても一概に特定はできず、その用途により調整すればよいが、例えば焼結材料、顔料あるいは紫外線遮蔽材料用ではルチル型のほうが好ましく、通常ルチル化率は10～100%であり、一方光触媒用としてはアナターゼ型のほうが好ましい。

【0035】さらに、本発明の方法で得られた酸化チタン微粒子は、不純物として酸化チタン微粒子中に含まれるFe、Al、SiおよびNaがそれぞれ20ppm未満であり、かつClが200ppm未満である。望ましくは酸化チタン微粒子に含まれるFe、Al、SiおよびNaがそれぞれ10ppm未満であり、Clが100ppm未満、さらに望ましくは50ppm未満である。このように本発明の方法で得られる酸化チタン微粒子は、気相法によって製造されるので、液相法で得られる酸化チタンのような不純物元素が混入また残留することがなく、従来技術に見られるようなシリカあるいはアルミナのごとき疎水性物質を表面コーティングするなどの他成分による処理を施しておらず、酸化チタン以外の他成分を殆ど含有していない高純度の酸化チタン微粒子であるので、電子材料、紫外線遮蔽材料あるいは光触媒に利用した際、酸化チタン本来の特性が変化せず優れた効果を得ること

処理や加熱処理あるいはアルコール処理などによって、この塩素分を除去している。従来の気相法による酸化チタンは、より微粒化すればするほど、粒子の比表面積が大きくなり、その結果粒子に吸着する塩素分も多くなり、許容しうるレベルまで塩素分を除去することは困難であった。これに対し、本発明の球状酸化チタン微粒子は、粒子表面が比較的平滑でかつ細孔容積が小さいため、従来の酸化チタン粒子に比べ、従来と同じ方法によっても容易に塩素分を除去することができ、結果としてより塩素分の少ない高純度の酸化チタン微粒子の製造が可能となった。

【0033】また本発明の方法で得られた球状酸化チタン微粒子は必ずしも真球状である必要はなく、略球状であり、楕円あるいは粒子表面に凹凸があってもよく、その円形度係数が0.7～1.0である。該円形度係数は、SEM写真の画像解析により下記式(1)から求められるものである。

ができる。

【0036】従って、本発明の方法により製造される酸化チタン微粒子は、焼結材料、顔料、紫外線遮蔽材料あるいは光触媒など溶媒に分散して使用するあらゆる用途に利用可能であり、特にコンデンサなどの電子材料用として有効である。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。なお、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0038】本明細書において、酸化チタン微粒子の平均粒径(SEM径)、円形度係数、比表面積および不純物は以下の方法により測定した。

1) 平均粒径 D_1 ：電子顕微鏡(SEM)により微粒子を観察し、そのSEM画像を画像解析装置(東洋紡(株)製 画像解析システム Image Analyzer V10)に取り込み、画像を円と仮定し面積より換算した円相当径を測定した(解析粒子数：約200個。)

2) 円形度係数：上記SEM画像より東洋紡績(株)製 画像解析装置 V10型により測定した。

3) BET比表面積：BET法により測定した。

4) 平均粒径 D_2 ：BET比表面積及び酸化チタンの真比重から平均粒径を算出した。

5) 不純物の定量：酸化チタン中のFe、Al、SiおよびNa成分：原子吸光法により測定した。酸化チタン中のCl成分：吸光光度法により測定した。

【0039】実施例1

四塩化チタンを気相中で酸素及び水素と接触させ酸化させる気相法により酸化チタン微粒子を調製した。まず、内径400mmの多重管バーナーを上部に具備した気相反応管において、多重管バーナーに、約800℃に予熱し

気化させた四塩化チタン及び水素ガスの混合ガスを供給し、一方別の供給ノズルより800℃に予熱した酸素ガスを供給し、気相反応管内で約1000℃にて酸化反応させ、酸化チタン微粒子を生成させた。このとき四塩化チタンは60l/分、水素ガスは40l/分、酸素ガスは380l/分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の底部から空気を400l/分で挿入し、生成した酸化チタン微粒子を冷却した。その後、得られた酸化チタン微粒子窒素雰囲気中で350℃～400℃で2時間加熱処理した。このようにして得られた球状酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。

【0040】実施例2

まず、内径400mmの多重管バーナーを上部に具備した気相反応管において、多重管バーナーに、約800℃に予熱し気化させた四塩化チタン、水素ガス及び窒素ガスの混合ガスを供給し、一方別の供給ノズルより800℃に予熱した酸素ガス及び窒素ガスの混合ガスを供給し、気相反応管内で約1000℃にて酸化反応させ、酸化チタン微粒子を生成させた。このとき四塩化チタン混合ガスは、四塩化チタン60l/分、水素ガス40l/分、窒素ガス20l/分、酸素380l/分と窒素ガス120l/分とからなる酸素混合ガス500l/分をそれぞれ供給した。その後、気相反応管の底部から冷却ガスとして空気を400l/分で挿入し、生成した酸化チタン微粒子を冷却した。その後、得られた酸化チタン微粒子窒素雰囲気中で350℃～400℃で2時間加熱処理した。このようにして得られた球状酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。

【0041】実施例3

冷却ガスとして空気を500l/分で挿入した以外は、実施例2と同様にして酸化チタン微粒子を調製した。得られた球状酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。また、得られた球状酸化チタン微粒子のSEM写真を図1に示す。

【0042】実施例4

冷却ガスとして空気を800l/分で挿入した以外は、実施例2と同様にして酸化チタン微粒子を調製した。得ら

れた球状酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。

【0043】実施例5

酸素混合ガス500l/分に代えて、酸素ガス240l/分と窒素ガス120l/分とからなる酸素混合ガス360l/分を用いた以外は、実施例4と同様にして酸化チタン微粒子を調製した。得られた球状酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。

【0044】実施例6

四塩化チタンの供給量を100l/分とし四塩化チタンを窒素ガスで希釈しなかった以外は実施例4と同様にして酸化チタン微粒子を調製した。得られた球状酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。

【0045】比較例1

水素ガスを使用しなかった以外は実施例2と同様にして酸化チタン微粒子を調製した。得られた酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。また、得られた酸化チタン微粒子のSEM写真を図2に示す。

【0046】比較例2

まず、内径400mmの多重管バーナーを上部に具備した気相反応管において、多重管バーナーに、約800℃に予熱し気化させた四塩化チタンガスを供給し、一方別の供給ノズルより800℃に予熱した酸素ガス及び水蒸気を供給し、気相反応管内で約1000℃にて酸化反応させ、酸化チタン微粒子を生成させた。このとき四塩化チタンは200l/分、酸素ガスは380l/分、水蒸気は170l/分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の底部から空気を100l/分で挿入し、生成した酸化チタン微粒子を冷却した。その後、得られた酸化チタン微粒子窒素雰囲気中で350℃～400℃で2時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン微粒子の平均粒径 D_1 、円形度係数、比表面積、平均粒径 D_2 、 D_1/D_2 及び不純物の含量を表1に示す。

【0047】

【表1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	比較 例 1	比較 例 2
平均粒径 D_1 (μm)	0.14	0.13	0.14	0.13	0.16	0.19	0.13	0.20
円形度係数	0.78	0.79	0.81	0.83	0.79	0.74	0.69	0.69
比表面積	12.1	13.1	12.3	12.7	10.6	10.1	14.5	10.0
平均粒径 D_2 (μm)	0.12	0.11	0.12	0.12	0.14	0.16	0.10	0.15
D_1 / D_2	1.15	1.16	1.18	1.13	1.16	1.22	1.28	1.33
不純物の含量 (ppm)								
Fe	10	10	10>	10>	10	10	10	10>
Al	10>	10>	10	10	10>	10>	10	10
Si	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
Na	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
Cl	40	40	50	70	40	50	90	100

※表中「10>」は含量が10 ppm 未満であることを示す。

【0048】

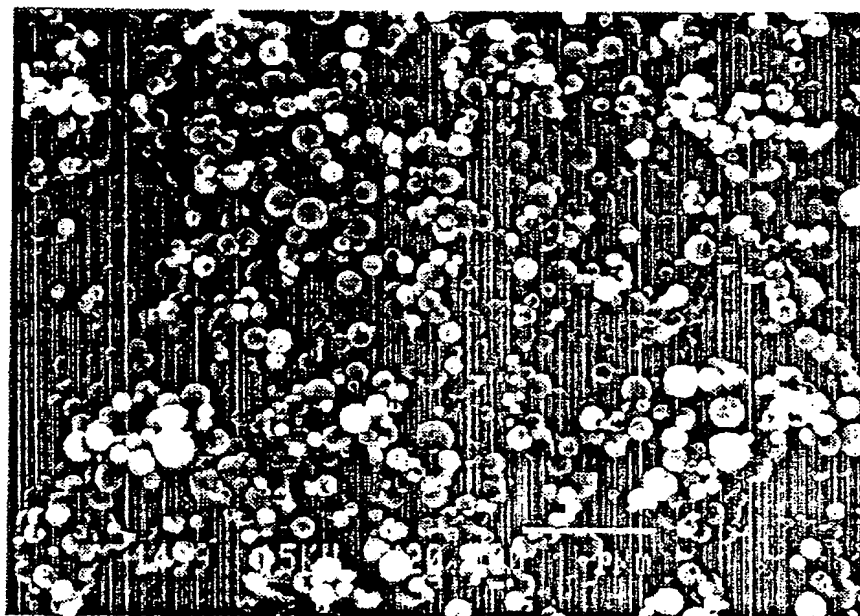
【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によって得られた酸化チタン微粒子は、従来の気相法による酸化チタンとは異なり、形状が球状で、溶媒に懸濁した際に優れた分散性を示す。

【図面の簡単な説明】

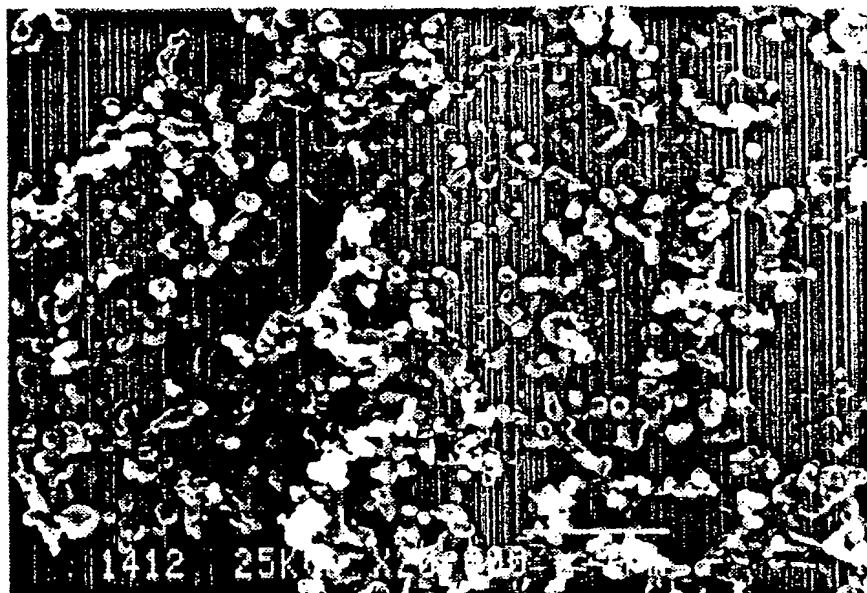
【図1】実施例3で調製された酸化チタン微粒子のSEM写真である。

【図2】比較例1で調製された酸化チタン微粒子のSEM写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 隆
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
チタニウム株式会社内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB04 CC03 CD03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.